

W 2213-01

**ALIPHATIC POLYESTER COMPOSITION AND ITS MOLDING PRODUCT****Publication number:** JP2000017157**Publication date:** 2000-01-18**Inventor:** TAKAHASHI TSUYOSHI; IMAIZUMI MITSUHIRO**Applicant:** SHOWA DENKO KK**Classification:****- international:** C08J5/18; C08K3/34; C08K9/04; C08L67/02;  
C08J5/18; C08K3/00; C08K9/00; C08L67/00; (IPC1-7):  
C08L67/02; C08J5/18; C08K3/34; C08K9/04**- european:****Application number:** JP19980188665 19980703**Priority number(s):** JP19980188665 19980703[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000017157**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an aliphatic polyester composition excellent in mechanical strengths such as tear strength, and having good heat-sealability, and to provide a molding product thereof. **SOLUTION:** The aliphatic polyester composition and its molding product comprise (A) 60-99.9 wt.% aliphatic polyester, and (B) 40-0.1 wt.% organic clay complex obtained by treating laminar silicic acid salt with an organic cation. The aliphatic polyester has 50-190 deg.C melting point, and >=50,000 weight average molecular weight, and the organic cation is at least one kind selected from a group of primary to tertiary amine salts, a quaternary ammonium salt and amine acid salts.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-17157

(P2000-17157A)

(43)公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

|                           |      |              |               |
|---------------------------|------|--------------|---------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I          | マークコード(参考)    |
| C 08 L 67/02              |      | C 08 L 67/02 | 4 F 0 7 1     |
| C 08 J 5/18               | CFD  | C 08 J 5/18  | CFD 4 J 0 0 2 |
| C 08 K 3/34               |      | C 08 K 3/34  |               |
| 9/04                      |      | 9/04         |               |

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平10-188665

(22)出願日 平成10年7月3日 (1998.7.3)

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 高橋 強

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(72)発明者 今泉 光博

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室内

(74)代理人 100094237

弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 脂肪族ポリエステル組成物及びその成形品

## (57)【要約】

【課題】 引裂強度等の機械的強度に優れ、かつ、ヒートシール性も良好な脂肪族ポリエステル組成物及び成形品を提供する。

【解決手段】 (A) 脂肪族ポリエステル 60～99.9重量%及び層状珪酸塩を有機カチオンで処理して得られる (B) 有機粘土複合体 40～0.1重量%からなる脂肪族ポリエステル組成物及びその成形品である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 脂肪族ポリエステル 60～99.9重量%及び層状珪酸塩を有機カチオンで処理して得られる (B) 有機粘土複合体 40～0.1重量%からなる脂肪族ポリエステル組成物。

【請求項2】 脂肪族ポリエステルは、融点が50～190°Cであり、かつ、重量平均分子量が50000以上である請求項1記載の脂肪族ポリエステル組成物。

【請求項3】 有機カチオンが1級ないし3級アミン塩、4級アンモニウム塩及びアミノ酸塩類からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1または請求項2記載の脂肪族ポリエステル組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の脂肪族ポリエステル組成物をインフレーション成形して得られるインフレーションフィルム。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項に記載の脂肪族ポリエステル組成物を押出成形して得られるフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、引裂強度等の機械的強度に優れ、かつ、ヒートシール性も良好な脂肪族ポリエステル組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、脂肪族ポリエステルは、水中あるいは土中の自然環境で分解を起こす、いわゆる生分解性プラスチックとして開発が進められており、一部は実用化されている。これらの樹脂は、今後、農業資材、土木資材、植生資材、梱包材料分野などへの応用が期待されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記脂肪族ポリエステルは、一応フィルム等に成形できるものの、ポリエチレン等と比較すると成形安定性に劣るうえ、各種機械的強度が未だ十分ではないという問題があった。本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、成形安定性及び機械的強度、特に引裂強度に優れ、かつヒートシール性も良好な脂肪族ポリエステル組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、銳意研究を重ねた結果、特定の有機粘土複合体を添加することにより上記目的を達成しうることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A) 脂肪族ポリエステル 60～99.9重量%及び層状珪酸塩を有機カチオンで処理して得られる (B) 有機粘土複合体 40～0.1重量%からなる脂肪族ポリエステル組成物を提供するものである。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明における(A) 脂肪族ポリ

エステルとしては、微生物により生物合成されるポリエステル、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、グリコールと脂肪族ジカルボン酸を主成分とするポリエステルあるいはこれらの共重合体などが挙げられる。本発明に用いる脂肪族ポリエステルとしては、融点が50～190°Cであり、かつ重量平均分子量が50000以上であることが良好な成形品を得るうえで好ましい。脂肪族ポリエステルの具体例としては、微生物系の「バイオポール」(日本モンサント社製)、ポリ乳酸系の「レイシア」(三井化学社製)及び「ラクティ」(島津製作所社製)、ポリカプロラクトン系の「プラクセル」(ダイセル化学社製)、グリコールと脂肪族ジカルボン酸を主成分とする系の「ビオノーレ」(昭和高分子社製)等が挙げられる。

【0006】 これらの中でも、グリコールと脂肪族ジカルボン酸を主成分とするポリエステルが好ましい。グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、ネオベンチルグリコール等が挙げられ、これらは併用してもよい。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸並びにこれらの無水物等が挙げられ、これらは併用することもできる。さらに、上記グリコールと脂肪族ジカルボン酸は任意の組み合わせで用いることができる。また、その他の成分として、3官能または4官能を有する多価アルコール、オキシカルボン酸または多価カルボン酸を少量添加したものでもよい。好ましいものの例としては、上記ビオノーレ#1000及び#3000が挙げられる。

【0007】 また、本発明における(B) 有機粘土複合体は、層状珪酸塩を有機カチオンで処理して得られる複合体である。本発明に用いる層状珪酸塩としては、2:1型粘土鉱物を主とするものが挙げられ、スマクタイト、バーミキュライト、マイカ等が代表的なものである。スマクタイトの例としては、モンモリロナイト、バイオライト、ヘクトライト、サボナイトが挙げられる。バーミキュライトとしては、ジオクタヘドラルバーミキュライト、トリオクタヘドラルバーミキュライト等が挙げられ、マイカの例としては、テニオライト、四硅素マイカ、マスコバイト、イライト、セリサイト、フロゴバイト、バイオタイト等が挙げられる。これらの珪酸塩は天然鉱物でもよく、水熱合成、溶融法、固相法などにより合成されるものであってもよい。

【0008】 本発明に用いる有機カチオンとしては、1級ないし3級アミン及びそれらの塩、4級アンモニウム塩、ジアミン並びにアミノ酸誘導体及びそれらの塩類が挙げられる。1級アミンとしては、ココナットアミン、牛脂アミン等の天然抽出物、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン等が挙げられる。2級アミンとしては、ジステアリルアミン、ジメ

チルココナットアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルバルミチルアミン、ジメチルステアリルアミン等が挙げられる。3級アミンとしては、ジラウリルモノメチルアミン、トリオクチルアミン等が挙げられる。4級アンモニウムイオンとしては、ドデシルトリメチルアンモニウムイオン、ミリスチルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、アラキルトリメチルアンモニウムイオン、ベヘニルトリメチルアンモニウムイオン、ミリスチルジメチルエチルアンモニウムイオン、セチルジメチルエチルアンモニウムイオン、ステアリルジメチルエチルアンモニウムイオン、アラキルジメチルエチルアンモニウムイオン、ベヘニルジメチルエチルアンモニウムイオン、ミリスチルジエチルメチルアンモニウムイオン、セチルジエチルメチルアンモニウムイオン、ステアリルジエチルメチルアンモニウムイオン、アラキルジエチルメチルアンモニウムイオン、ベヘニルジエチルメチルアンモニウムイオン、ベンジルジメチルミリスチルアンモニウムイオン、ベンジルジメチルセチルアンモニウムイオン、ベンジルジメチルアステアリルアンモニウムイオン、ベンジルジメチルベヘニルアンモニウムイオン、ベンジルメチルエチルセチルアンモニウムイオン、ベンジルメチルエチルステアリルアンモニウムイオン、ジベヘニルジヒドロキシエチルアンモニウムイオン、ドデシルモノメチルジエタノールアンモニウムイオン、ジオクタジメチルアンモニウムイオン等が挙げられる。ジアミンとしては、ステアリルプロビレンジアミン、牛脂プロビレンジアミン等が挙げられる。また、アミノ酸誘導体類としては、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等が挙げられる。これらの中でも4級アンモニウムイオンが好ましく、その中でも、ドデシルモノメチルジエタノールアンモニウムイオン及びジオクタジメチルアンモニウムイオンが好適に用いられる。更に、塩としては特に限定するものはないが、クロライドまたはプロマイドが好ましい。

【0009】また、層状珪酸塩を上記有機カチオンで処理する方法としては、層状珪酸塩粉末を水、アルコール等の溶媒に懸濁させ、有機カチオンを塩の形で添加攪拌した後、ろ別・洗浄・乾燥して得られる。かかる処理により、層状珪酸塩の層間に存在していた金属カチオンが有機カチオンと置換されて層間に配位し、有機粘土複合体が形成される。なお、層状珪酸塩のイオン交換容量は、メチレンブルー吸着法（日本ベントナイト工業会試験法、J B A S - 1 0 7 - 9 1）等の方法で測定することができる。有機カチオン置換量は、示唆熱/熱天秤測定（T G - D T A）装置等の熱重量測定装置を用いて有機物の熱分解による重量減少から算出される。

【0010】本発明における有機粘土複合体中の有機カ

チオン置換量は、層状珪酸塩100g当たりのミリ当量で表され、一般に25~260ミリ当量/100gであり、50~200ミリ当量/100gが好ましく、とりわけ75~150ミリ当量/100gが好適である。

【0011】本発明の脂肪族ポリエステル組成物は、脂肪族ポリエステル60~99.9重量%及び上記有機粘土複合体40~0.1重量%からなる組成物であり、有機複合体の含有量としては、30~0.5重量%が好ましく、とりわけ20~1重量%が好適である。有機複合体含有量が0.1重量%未満では機械的強度の改善効果が期待できない。一方、40重量%を超えると分散が不十分となるので好ましくない。本発明の組成物は、上記各成分を押出機等の当該技術分野において公知の混合装置を用いて均一に混合分散して得られる。混合温度としては、150~200℃程度が好ましい。

【0012】本発明の組成物の用途としては、射出成形、プロー成形、延伸プロー成形等による成形品、発泡シート成形、ボード成形等によるシート品等にも用いられるが、特にフィルム分野が好適である。フィルム成形法としては、水冷あるいは空冷インフレーション成形、Tダイによる押出成形、押出ラミネーション成形等が挙げられる。これらのフィルムは、さらに延伸成形されるものでもよく、延伸処理により機械的特性が向上するほか、水蒸気及び空気バリア性も改善される。

【0013】また、本発明の樹脂組成物には、所望により当該技術分野において通常用いられる添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、充填剤等を本発明の特性を損なわない範囲で添加してもよい。具体的には、酸化防止剤としてはp-t-ブチルヒドロキシトルエン、p-t-ブチルヒドロキシアニソール等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；熱安定剤としてはトリフェニルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリスノリルフェニルホスファイト等；紫外線吸収剤としてはp-t-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシブチロフェノン等；滑剤としてはステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、バルミチン酸ナトリウム等；帯電防止剤としてはN,N-ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルホネート等；難燃剤としてはヘキサブロモシクロドデカン、トリス-(2,3-ジクロロブロビル)ホスフェート、ベンタブロモフェニルアリルエーテル等；結晶化促進剤としてはタルク、ボロンナイトライト、ポリエチレンテレフタレート、ポリートランスシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等；無機充填剤としては炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン、タルク、マイカ、硫酸バリウム、アルミナ等、さらに有機充填剤とし

ては木粉、もみがら、新聞紙等の古紙、各種デンブン（アルファー化したデンブン等構造を変化させたものも含む）、セルロース等が挙げられる。

## 【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、融点は示差走査熱量計（セイコー電子社製、DSC200）を用いて昇温速度10°C/分の条件で測定した。MFRはJIS K7210に準拠し、温度190°C、荷重2.16kgfの条件で測定した。重量平均分子量（以下「Mw」という）はゲルクロマトグラフィー（昭和電工社製、Shodex GPC System-11）を用いて下記の条件で測定した。

・溶媒：酢酸アンモニウム15mmol/l含有するヘキサフルオロイソプロピルアルコール溶液  
 ・樹脂濃度：0.1重量%  
 ・検量線：PMMA標準サンプル（昭和電工社製、Shodex Standard M-75）  
 引裂強度はJIS P8116（エルメンドルフ式）に準拠してフィルム流れ方向（MD）及びその直角方向（TD）の強度を測定した。ヤング率はASTMD88-2に準拠し、引張速度5mm/分、チャック間隔250mmの条件で測定した。フィルムインパクトはJIS P8134に準拠し1インチ半球で測定した。ヒートシール性は幅15mmのフィルムをシール時間1秒、シール

・ポリエステルA ピオノーレ#1000（昭和高分子社製）

融点：113°C、MFR：1.0g/10分  
 Mw：140000

・ポリエステルB ピオノーレ#3000（昭和高分子社製）

融点：95°C、MFR：1.0g/10分  
 Mw：160000

・ポリエステルC バイオポールD-611G（モンサント社製）

融点：136°C、MFR：45g/10分  
 Mw：260000

・ポリエステルD ブラクセル-H7（ダイセル化学社製）

融点：60°C、MFR：3.5g/10分  
 Mw：120000

層状珪酸塩としてフッ素型テトラシリックマイカ（コープケミカル社製；ソマシフME-100、イオン交換容量：107ミリ当量/100g）（以下「マイカ」という）を用いた。有機カチオンとしてドデシルモノメチルジエタノールアンモニウムクロリド（ライオンアクゾ社製；エソガードC-12）（以下「カチオンA」という）及びジオクタジメチルドデシルアンモニウムクロリド（花王社製；コータミンD86P）（以下「カチオンB」という）を用いた。

## 【0016】有機粘土複合体の製造例

マイカ30部を蒸留水300部に加え、3時間攪拌し懸濁液とする。次いで、攪拌しながら温度60°Cまで加熱する。これとは別に、カチオンA14部を温度60°Cの蒸留水200部に溶解した溶解液を上記懸濁液に加え、

50 \* ル圧力2kg/cm<sup>2</sup>の条件で樹脂の融点から融点+50°Cまで5°C間隔で溶着したシール部分をJIS Z1707に準拠して引張速度300mm/分、チャック間隔50mmの条件で測定し、その最大値に応じて次の4段階で評価した。

- ◎ …… 1000g/15mm以上
- …… 800~1000g/15mm未満
- △ …… 500~800g/15mm未満
- × …… 500g/15mm未満

10 水蒸気透過性はJIS Z2020に準拠し、温度40°Cで測定した。また、酸素透過性はASTM D3985-81に準拠し、温度20°Cで測定した。生分解性は、昭和電工（株）総合研究所内テニスコート横の地表面から約10cmの深さのところに10cm角に裁断したフィルムをナイロンメッシュに挟んで1年間埋設した後、樹脂成分の減少量を測定し、その減少割合を次の4段階で評価した。

- ◎ …… 80%以上
- …… 50~80%未満
- △ …… 10~50%未満
- × …… 10%未満

15 【0015】また、脂肪族ポリエステルとして次の4種を用いた。

・ポリエステルA ピオノーレ#1000（昭和高分子社製）  
 融点：113°C、MFR：1.0g/10分  
 Mw：140000  
 20 ・ポリエステルB ピオノーレ#3000（昭和高分子社製）  
 融点：95°C、MFR：1.0g/10分  
 Mw：160000  
 25 ・ポリエステルC バイオポールD-611G（モンサント社製）  
 融点：136°C、MFR：45g/10分  
 Mw：260000  
 30 ・ポリエステルD ブラクセル-H7（ダイセル化学社製）  
 融点：60°C、MFR：3.5g/10分  
 Mw：120000

40 更に1時間攪拌し均質な懸濁液を調整した。その後、懸濁液を洗浄、遠心濾過して複合体を得た。さらに、熱風乾燥後、水冷式ウィリーミルで粗粉碎後、ジェットミル粉碎器（ホソカワミクロン社製）で微粉碎し、さらに、平均粒径5ミクロン以下のものだけを分級して複合体微粉（以下「複合体A」という）を得た。得られた複合体Aの平均粒径は1.8ミクロンであった。また、カチオンBを用いて上記と同様の操作を行い、複合体微粉（以下「複合体B」という）を得た。得られた複合体Bの平均粒径は2.0ミクロンであった。

45 【0017】実施例1~9、比較例1~5

表1に種類および配合量が示されている脂肪族ポリエステル及び有機粘土複合体をスクリュー径38mmの同方向2軸押出機（東芝機械社製、TEM-35BS、ベン

トタイプ)を用いて混練し組成物を得た。得られた組成物を温度50°Cで24時間真空乾燥後、吉井鉄工社製インフレーションフィルム成形機(スクリュー径55mmΦ、L/D=2.8、ダイス径100mmΦ、リングギャップ1.2mm)を用いて折り幅630mm(ブロー比は4に相当)、厚み30ミクロンのフィルムを作製した。なお、成形速度は20m/分で実施した。得られた各フィルムの引裂強度、ヤング率、フィルムインパクト、ヒートシール性及び生分解性を測定した。得られた結果を表1に示す。

\*10

\*【0018】実施例10及び11、比較例6及び7  
実施例3及び実施例5並びに比較例1及び比較例2に用いた組成物を、それぞれ600mm幅のTダイ式フィルム成形機を用いて厚み30ミクロンのフィルムを作製した。得られた各フィルムの水蒸気透過性及び酸素透過性を測定した。これらの結果を実施例10及び11並びに比較例6及び7として表2に示す。

【0019】

【表1】

|      | 脂肪族ポリエステル | 有機粘度複合体      |      | 引裂強度 (kg/cm) |      | ヤング率 (kg/cm <sup>2</sup> ) |       | フィルム<br>インパクト<br>(kg·cm/mm) | ヒート<br>シール<br>性 | 生分解性 |
|------|-----------|--------------|------|--------------|------|----------------------------|-------|-----------------------------|-----------------|------|
|      | 種類        | 配合量<br>(重量部) | 種類   | 配合量<br>(重量部) | MD方向 | TD方向                       | MD方向  | TD方向                        |                 |      |
| 実施例1 | PIA       | 9.0          | 複合体A | 1.0          | 1.6  | 4.0                        | 9000  | 10000                       | 250             | ○    |
| 〃2   | 〃         | 9.5          | 〃    | 5            | 1.0  | 3.0                        | 6700  | 8000                        | 350             | ○    |
| 〃3   | 〃         | 9.0          | 複合体B | 1.0          | 1.2  | 3.2                        | 8500  | 9000                        | 280             | ○    |
| 〃4   | 〃         | 9.7          | 〃    | 3            | 5    | 1.5                        | 5000  | 6000                        | 500             | ○    |
| 〃5   | PIA       | 9.5          | 複合体A | 5            | 7    | 2.0                        | 12000 | 14500                       | 180             | ○    |
| 〃6   | 〃         | 9.7          | 複合体B | 3            | 5    | 1.8                        | 7500  | 9000                        | 240             | ○    |
| 〃7   | PIA       | 〃            | 複合体A | 3            | 8    | 2.0                        | 4000  | 5000                        | 750             | ○    |
| 〃8   | PIA       | 9.5          | 〃    | 5            | 6    | 1.4                        | 10000 | 12000                       | 160             | △    |
| 〃9   | PIA       | 〃            | 〃    | 5            | 7    | 2.0                        | 5000  | 7000                        | 350             | ○    |
| 比較例1 | PIA       | 1.00         | —    | —            | 2.5  | 1.6                        | 4900  | 5800                        | 300             | ○    |
| 〃2   | PIA       | 〃            | —    | —            | 3    | 1.2                        | 2900  | 3700                        | 800             | ○    |
| 〃3   | PIA       | 〃            | —    | —            | 2    | 7                          | 6800  | 8500                        | 230             | ○    |
| 〃4   | PIA       | 〃            | —    | —            | 4    | 1.2                        | 2600  | 3000                        | 600             | ○    |
| 〃5   | PIA       | 9.0          | マイカ  | 1.0          | 4    | 1.4                        | 8000  | 8500                        | 400             | ○    |

【0020】

※※【表2】

|              | 水蒸気透過性<br>(g/m <sup>2</sup> ·24hr) | 酸素透過性<br>(cc/atm·m <sup>2</sup> ·24hr) |
|--------------|------------------------------------|--|
| 実施例10<br>〃11 | 90<br>170                          | 800<br>450                             |
| 比較例6<br>〃7   | 480<br>540                         | 1700<br>4000                           |

【0021】

【発明の効果】本発明の脂肪族ポリエステル組成物は、特にフィルムにおける引裂強度等の機械的強度に優れ、

★かつ、ヒートシール性も良好であるので、農業資材、土木資材、植生資材、梱包材料など多方面の分野に利用できるので有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA44 AA81 AA84 AB26 AB30  
AC12 AF16 AF59 BA01 BB06  
BB09 BC01  
4J002 CF031 DJ006 EN116 EN136  
FB086 GA01 GG02 GL00